

C-リング試験片を用いた純銅管のアンモニア環境中における応力腐食割れ試験

著者	境 昌宏, 木谷 光来, 入江 智芳, 八鍬 浩
雑誌名	材料と環境
巻	65
号	12
ページ	494-497
発行年	2016
URL	http://hdl.handle.net/10258/00009553

doi: info:doi:10.3323/jcorr.65.494

C-リング試験片を用いた純銅管のアンモニア
環境中における応力腐食割れ試験*

境 昌宏**, 木谷 光来***
入江 智芳†, 八鍬 浩††

**室蘭工業大学 もの創造系領域
***室蘭工業大学 生産システム工学系専攻
† 荏原冷熱システム株式会社
†† 株式会社 荏原製作所

*Stress Corrosion Cracking Test for Pure Copper
Tube Using C-Ring Specimen under Ammoniacal
Environment

Masahiro Sakai**, Mitsuki Kiya***
Tomoyoshi Irie† and Hiroshi Yakuwa††

**College of Design and Manufacturing
Technology, Muroran Institute of Technology
***Division of Production System Engineering,
Muroran Institute of Technology
† Ebara Refrigeration Equipment & System
CO., LTD.
†† Ebara Corporation

*材料と環境 2016（つくば，2016年）で発表

, *, 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1（27-1
Mizumoto-cho, Muroran, 050-8585 Japan）

†, ††, 〒251-8502 藤沢市本藤沢 4-2-1

(4-2-1, Honfujisawa, Fujisawa, 251-8502 Japan)

1. 緒言

純銅管の一種であるリン脱酸銅管は，熱伝導性，加工性，耐食性に優れることから，冷凍空調機器の熱交換器用材料として使用されている．耐食性に優れる純銅管ではあるが，アンモニア雰囲気中において，黄銅管と同様に応力腐食割れ（Stress Corrosion Cracking，以下 SCC）が生じることが知られている¹⁾．ただし，純銅管の SCC 感受性は黄銅管に比べると低いせいもあり，SCC 発生の材料・環境要因，ならびに発生メカニズムについては詳細に調べられておらず，未だ不明な点も多い．Thompson ら²⁾はリン含有量を 0 から 0.92% まで変化させた銅-リン合金を用いて，湿ったアンモニア雰囲気中で一定応力を負荷する SCC 試験を行い，リン含有量と試料が破断するまでの時間との関係を調べている．佐藤ら³⁾はリンを 0.003～0.145% 含む銅合金を作製し，アンモニア雰囲気中で SCC 試験を行い，リン含有量，結晶粒径，アンモニア濃度，湿度などが SCC に及ぼす影響について調べている．上述した Thompson や佐藤らが SCC 再現に用いた試験片は，圧延で製作された板状のオリジナルのものであり，SCC 試験装置もバネを用いて試験片に負荷を与えるオリジナルものが使用されている．実機で生じる SCC メカニズム解明のためには，実機に用いられる市販銅管を試験片として用いて SCC を再現することが重要と考えられるが，市販の銅管を用いて SCC 試験を行った研究は著者の知る限り見当たらない．また，SCC 試験は，上述したような自作試験機，ある

いはてこ式荷重試験機や引張試験機のような大型の試験機を用いる必要があるため，これら試験装置がないと SCC 試験自体を行うことが困難になるという問題もある．

そこで著者らは，既報⁴⁾において，市販のリン脱酸銅管（JIS H3300 C1220，C1201）と無酸素銅管（JIS H3300 C1020）を用いて簡易的に SCC 試験が可能である C-リング試験を実施し，その有効性について検証した．C-リング試験は ASTM⁵⁾および JIS⁶⁾にて SCC 試験方法の一種として標準化されており，C-リング形状に加工した試験片にボルト・ナットで一定量の変形を与えて腐食環境に暴露する方法である．C-リング試験による銅管の SCC の再現を試みた報告はこれまでなされていないことから，既報⁴⁾では，市販銅管から加工した C-リング試験片を用いて純銅管の SCC が再現できるかを検証した．その結果，アンモニア気相中に暴露した試料に粒界腐食が発生し，さらに一部の試料では試験後に手で負荷を加えることで，き裂が発生するのを確認した．既報⁴⁾では，アンモニア雰囲気中での C-リング試験を，アンモニア濃度，試料のリン含有量および質別を変えて行ったが，付加応力は弾性域内の 1 種類のみでしか行っていない．そこで本研究では，付加応力を既報⁴⁾よりも高い値と低い値に設定して C-リング試験を行い，付加応力が銅の SCC に及ぼす影響について調べた．

2. 実験方法

試料には，JIS H0500 で定義された質別 1/2H

の高リン脱酸銅管 JIS H3300 C1220 (Cu:99.97%, P:0.023%, 以下, 高リン材) および低リン脱酸銅管 JIS H3300 C1201 (Cu:99.97%, P:0.007%, 以下, 低リン材) を用いた。呼び径 15A (基準外径 15.88mm, 肉厚 0.8mm) の市販銅管を, Fig.1 に示すように長さ 20mm に切断後, 中心角 60° の円弧部分を切断し, 直径 5mm の穴を開けた。この穴に M5 のステンレス製ボルト・ナットを通し, このボルト・ナットを締め付けることで試験片に応力を付加した。今回の試験では, ボルト・ナットの締め付け量を 0.7mm とした場合 (以下, 高応力条件) と締め付け量を 0.1mm とした場合 (以下, 低応力条件) の 2 条件で試験を行った。なお既報⁴⁾にて締め付け量と付加応力との関係を調べており, 締め付け量 0.7mm では今回用いた銅管の耐力 240MPa 以上が, 0.1mm では約 70MPa が負荷されることになる。締め付け量は, ボルト・ナットを締める前の銅管の直径からボルト・ナットを締め付けた後の直径を引くことで求めた。銅管直径の測定にはマイクロメータ (株式会社ミットヨ製, MDC-MX25) を用いた。

Fig.1

Fig.2 に C-リング試験片を用いたアンモニア雰囲気中での SCC 再現試験概略を示す。試験水にはイオン交換水に特級アンモニア水 (28% NH₃, 和光純薬株式会社製) を所定の量溶解することで作製した。試験水のアンモニア濃度は 1, 3, 9 wt% の 3 水準とした。試験水 15mL 注いだ試験管およびボルト・ナットを締め付け応力を付加した C-リング試験片 2 個を, 容量 500mL のポリプロピレン製容器内部に静置後, 容器のふたを締め, 室温 (23℃) 下で放置した。

Fig.2

定期的に表面その場観察を行い，3週間後に試料を引き上げた．引き上げた試料は，イオン交換水で洗浄，自然乾燥した後，ボルト・ナットを取り外した．高応力条件の試料については，試料引き上げ乾燥後，ボルト・ナットを取り外す前後の試料直径をマイクロメータで測定した．ここで，ボルト・ナットを取り外す前後の試料直径を用いて，C-リング試料の直径回復率（diameter recovery rate，以下 DR）を以下のように定義する．

$$DR = \frac{OD_r - OD_f}{\Delta} \quad (1)$$

式(1)中， OD_r は試験後，ボルト・ナットを外した後のC-リング直径， OD_f は試験後，ボルト・ナットを外す前のC-リング直径， Δ は締め付け量であり，今回の高応力条件では $\Delta = 0.7\text{mm}$ である．高応力条件ではC-リングの直径を 0.7mm 縮めているが，仮に試験後もC-リング試験片が弾性を完全に有しているなら，試験後にボルト・ナットを外した際に，縮めた 0.7mm は完全に回復し，締め付ける前の直径に戻るはずである．すなわち，式(1)のDRは100%になる．逆に締め付ける前の直径に戻らないのであれば，式(1)中の $DR < 100\%$ となり，塑性変形が試料に生じたものと判断できる．よって，DRは試料にどの程度塑性変形が生じたかの指標として用いることができる．

直径測定後の試料は，光学顕微鏡で表面観察を行い，腐食生成物発生状況を調べた．その後，試料を希硫酸中で超音波洗浄し，腐食生成物を除去した後，再び光学顕微鏡で表面観察を行い，腐食発生状況を調べた．さらに試料をエポキシ

樹脂に埋込み，試料断面を研磨後に光学顕微鏡にて断面観察を行った．

3. 実験結果および考察

Fig.3

Fig.3 に高応力条件の C-リング試験片直径回復率を示す．なお，Fig.3 中の BLANK は高リン材試料をアンモニアを含まない大気中に 3 週間放置した際の直径回復率である．BLANK 試料では，70%まで直径が回復していることが分かる．なお，BLANK 試料においても直径が 100%まで回復しないのは，今回の締め付け量が 0.7mm と大きく，使用した銅管の耐力を越えており，管の一部が塑性変形しているためである．Fig.3 より，アンモニア雰囲気暴露した C-リング試験片の直径回復率はいずれも BLANK 試料よりも小さいことが分かる．低リン材である C1201 の直径回復率は，アンモニア濃度 1，3，9% のとき，それぞれ 59，24，33% となった．一方，高リン材である C1220 の直径回復率は，アンモニア濃度 1，3，9% のとき，それぞれ 27，0.5，7% となり，低リン材に比べるといずれのアンモニア濃度においても小さくなった．このことから，高リン材の方が低リン材よりも，より多く塑性変形をしているものと思われる．

Fig.4

Fig.4 に 3，9%アンモニア水で暴露を行った高リン材の高応力条件での試験後試料表面を示す．Fig.4 上段は容器から取り出して乾燥後の未洗浄試料，下段は上段に示す試料を希硫酸中で超音波洗浄して腐食生成物を除去した表面の拡大観察結果である．未洗浄試料は，3，9%アンモニアいずれの場合も，表面が黒色に変色しその

上に緑青が発生していた．特に 3%アンモニアの場合に緑青の発生が顕著であり，試験片全体を緑青が覆っていた．9%アンモニアの方は，洗浄前の表面からもき裂が管長手方向に沿って発生している様子が観察され，緑青は発生したき裂周辺に多く存在していた．腐食生成物を除去したところ，アンモニア濃度 3，9%いずれの場合も，Fig.4 下段に示すように，き裂が管長手方向に発生していることが確認された．特に 9%アンモニアでは明瞭な割れが観察された．既報⁴⁾では，高リン 1/2H 材でアンモニア濃度 3%のときに，試験後に手で負荷を加えることでき裂が発生した．今回は試験後に手で負荷を加えなくてもき裂が発生しており，C-リング試験片の締め付け量を適切に設定することで，純銅管に SCC を発生することができることが分かった．


Fig.5

Fig.5 に 1%アンモニア水を用いて 3 週間暴露を行った試料の断面観察結果を示す．高応力，低応力いずれの条件においても，高リン材，低リン材ともに，軽微ではあるが試料表面全体に粒界腐食の発生が確認された．しかし，いずれの試料においても粒界腐食の肉厚方向への進展は確認されなかった．


Fig.6

Fig.6 に 3%アンモニア水での断面観察結果を示す．いずれの応力条件・試料においても，表面付近に明瞭な粒界腐食が発生している．なかでも高応力，高リン材の場合に，管表面から肉厚方向に進展した割れが発生しており，これは SCC が発生したものと判断される．高応力，低リン材の場合にも一部に割れが発生していたが，高リン材に比べると不明瞭であった．低応力条件では，肉厚方向への割れの進展は見られず，

表面付近が激しく粒界腐食している様子が確認される．特に高リン材では粒界腐食により，表面近傍の結晶粒の一部が脱落している様子も確認された．




Fig.7

Fig.7 に 9%アンモニア水での断面観察結果を示す．3%アンモニア水のと看と同様，いづれの応力条件・試料においても，粒界腐食が表面から発生していた．このうち，高応力，高リン材には，粒界に沿った割れが肉厚方向に深く進展している様子が確認された．

Fig.5～7 に示す断面観察結果より，明瞭な SCC が発生した試料は，3%および 9%アンモニア水を用いた高応力条件の高リン材であった．アンモニア濃度 1%では，いづれの試料においても SCC は発生していないことから，SCC が発生するアンモニア濃度のしきい値が存在することが分かる．また，応力条件は，高応力のみで SCC が発生し，低応力では粒界腐食のみが観察された．耐力を越える応力を付加することで C-リング試料でも SCC を再現できることが判明した．ただし，同じ高応力を付加した場合でも低リン材では割れが発生せず，高リン材でのみ割れが発生したことから，リン含有量が多いほど SCC 感受性は高くなることが推察される．

次に Fig.3 に示した直径回復率と SCC 発生との関係を述べる．Fig.3 より，低リン材（C1201）に比べて高リン材（C1220）の直径回復率が低く，特に 3，9%アンモニアの高リン材の直径回復率はそれぞれ 0.5，7%と特に低い．この直径回復率が低い 2 試料は，それぞれ Fig.6，7 の上段左に示すように明瞭な粒界割れ SCC が発生した試料である．SCC が発生すると，その材料

の弾性が失われるため，試験後にボルト・ナットを外しても，外部から与えた変形はほとんど回復しない．このため，今回 SCC が発生した試験の直径回復率が特に小さくなったものと思われる．以上の考察から，C-リング試験における直径回復率は，SCC 発生指標の一つとなり得ることが示唆された．

4. 結言

既報⁴⁾に引き続き，C-リング試験片を用いた純銅管の SCC 再現試験を行った．既報⁴⁾では弾性域内の応力を付加したが，今回は C-リング試験片の締め付け量を変え，既報⁴⁾でかけた応力よりも高い応力と低い応力の 2 条件下で試験を実施した．

その結果，耐力を越える応力を付加した高応力条件下において，3，9%アンモニア水を試験水として用いた場合に，SCC によるものと思われる肉厚方向に進展した割れを再現することができた．なお，SCC は高リン材にのみ発生し，低リン材には SCC は発生せず粒界腐食のみが発生した．SCC が発生した C-リング試験片の試験後直径回復率は，SCC が発生していない試験片の直径回復率に比べて小さくなることが分かった．

参考文献

- 1) K. Nagata and K. Kawano, *Journal of the JCBRA*, **33**, 7(1994).
- 2) D.H. Thompson and A.W. Tracy, *Journal of Metals / Metallurgical Society of AIME*, **1**, 100(1949).

- 3) S. Sato and K. Nagata, *Journal of the JCBRA*, **17**, 202(1978).
- 4) M.Sakai, M.Kiya, T.Irie and H.Yakuwa, *Zairyo-to-Kankyo*, **65**, 138(2016).
- 5) ASTM G38, “Standard Practice for Making and Using C-Ring Stress-Corrosion Test Specimens”, (1995).
- 6) JIS H8711, “Test methods for stress corrosion cracking on aluminium alloys”,(2000).

Fig.1 Schematic diagram of C-ring specimen sampled from commercial copper tube (unit:mm).

Fig.2 Schematic diagram of exposure test for C-ring specimens to reproduce stress corrosion cracking in ammoniacal environment.

Fig.3 Diameter recovery rate of C-ring specimens exposed to gas-phase ammonia derived from 1, 3, 9% NH_3 solution for 3 weeks.

Fig.4 Specimen surface of highly stressed C1220 copper tubes exposed to gas-phase ammonia derived from 3 and 9% NH_3 solution; (top) before ultrasonic cleaning, (bottom) after ultrasonic cleaning in dilute sulfuric acid solution to remove corrosion products.

Fig.5 Cross-sectional optical micrographs of specimens exposed to gas-phase ammonia derived from 1% NH_3 solution for 3 weeks.

Fig.6 Cross-sectional optical micrographs of specimens exposed to gas-phase ammonia derived from 3% NH_3 solution for 3 weeks.

Fig.7 Cross-sectional optical micrographs of specimens exposed to gas-phase ammonia derived from 9% NH_3 solution for 3 weeks.

Abstract

A 3-week exposure test of the C-ring specimen sampled from a commercial phosphorous deoxidized copper tube in ammoniacal environment were carried out to investigate stress corrosion cracking of a pure copper tube. C-ring specimens were applied high and low stresses; a high stress was over a proof stress, whereas a low stress was within an elastic region. Stress corrosion cracking occurred in the highly stressed C-ring specimen after the 3-week exposure test in gas-phase ammonia derived from 3 and 9wt% ammonia water. On the other hand, intergranular corrosion was observed in the C-ring specimens under low stress. A diameter recovery rate of C-ring specimen for which stress corrosion cracking developed was smaller than that of C-ring specimen without stress corrosion cracking.

Key words: stress corrosion cracking, pure copper tube, phosphorous deoxidized copper tube, ammonia, C-ring specimen, exposure test, Intergranular corrosion

要 旨

純銅管の応力腐食割れを調べるために，市販のリン脱酸銅管から製作した C-リング試験片を用いてアンモニア雰囲気中で 3 週間の暴露試験を行った．C-リング試験片には，耐力を越える高応力と弾性域内の低応力を付加した．3，9% アンモニア水から生じた気相アンモニア中に試験料を 3 週間暴露すると，高応力が付加された試験料に応力腐食割れが発生した．一方，低応力付加の試験料には粒界腐食のみが発生した．SCC が発生した試験料の C-リング試験片の直径回復率は，SCC が発生しなかった試験料の直径回復率に比べると小さくなった．

キーワード 応力腐食割れ，純銅管，リン脱酸銅管，アンモニア，C-リング試験片，暴露試験，粒界腐食

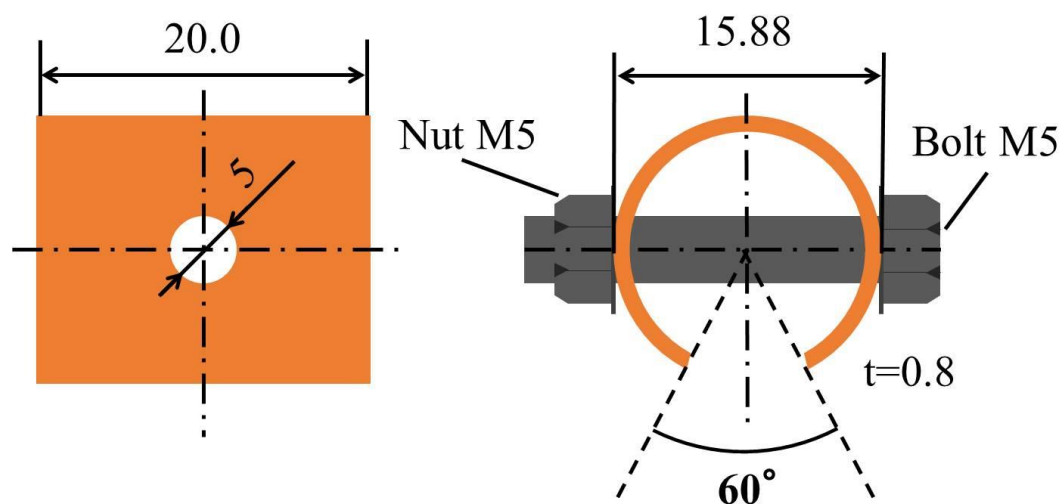


Fig.1 Schematic diagram of C-ring specimen sampled from commercial copper tube (unit; mm).

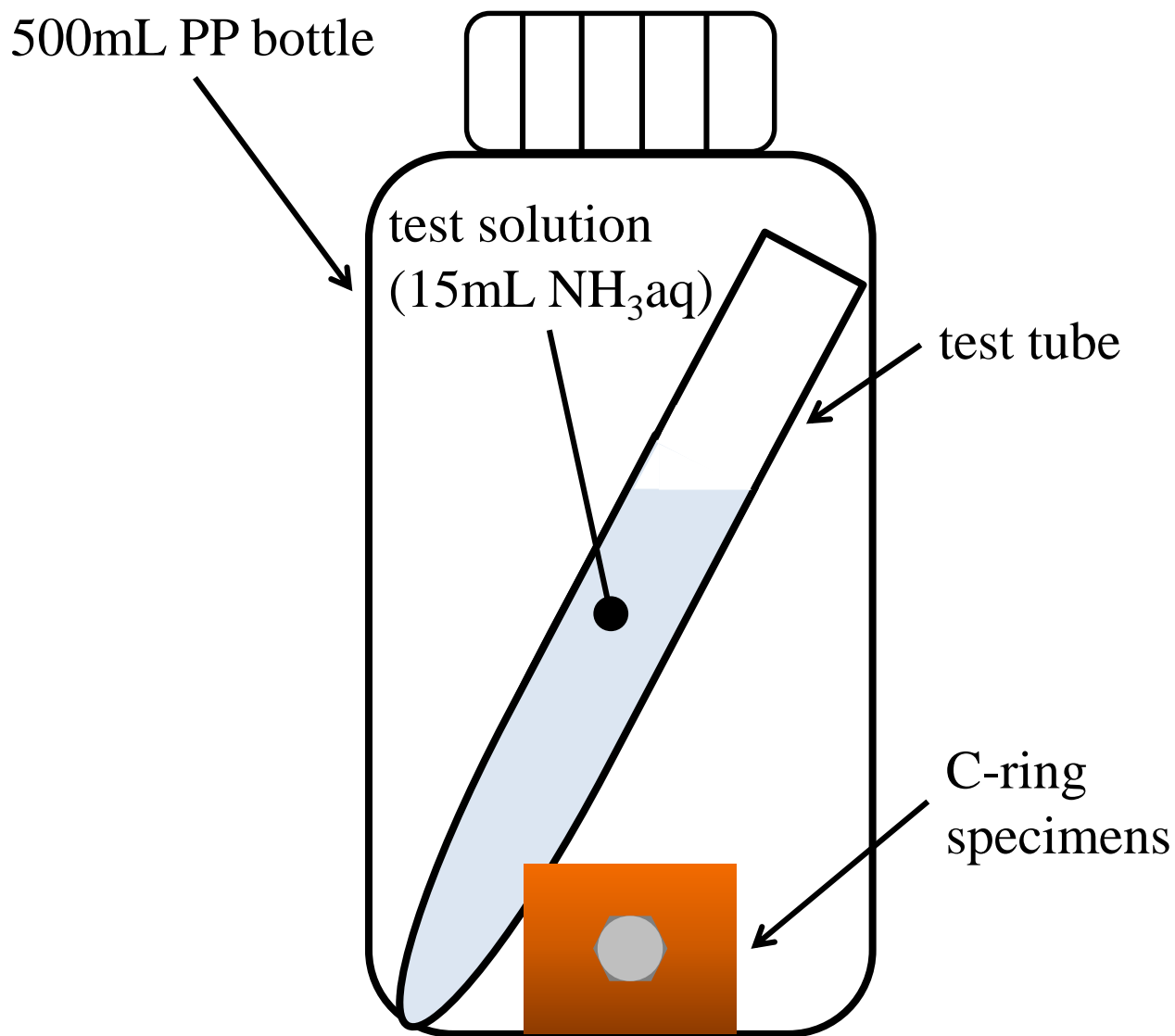


Fig.2 Schematic diagram of exposure test for C- ring specimens to reproduce stress corrosion cracking in ammoniacal environment.

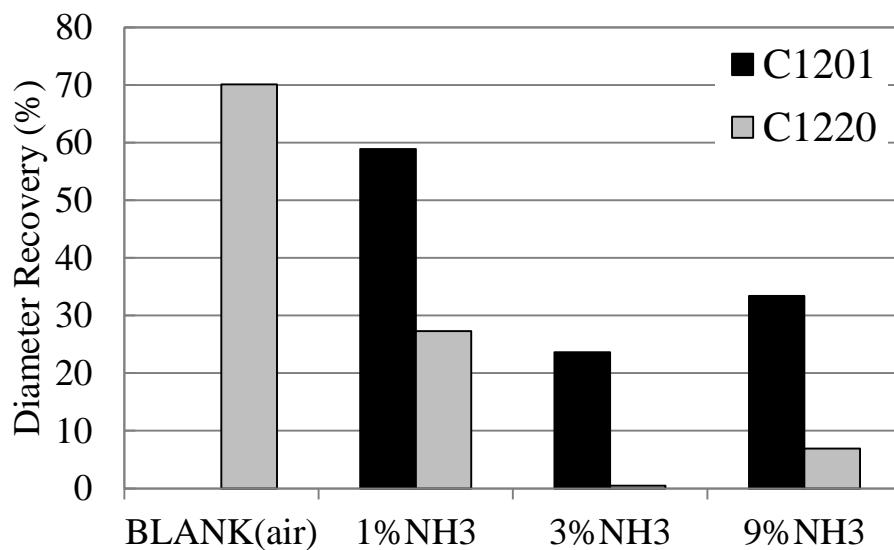


Fig.3 Diameter recovery rate of C-ring specimens exposed to gas-phase ammonia derived from 1, 3, 9% NH₃ solution for 3 weeks.

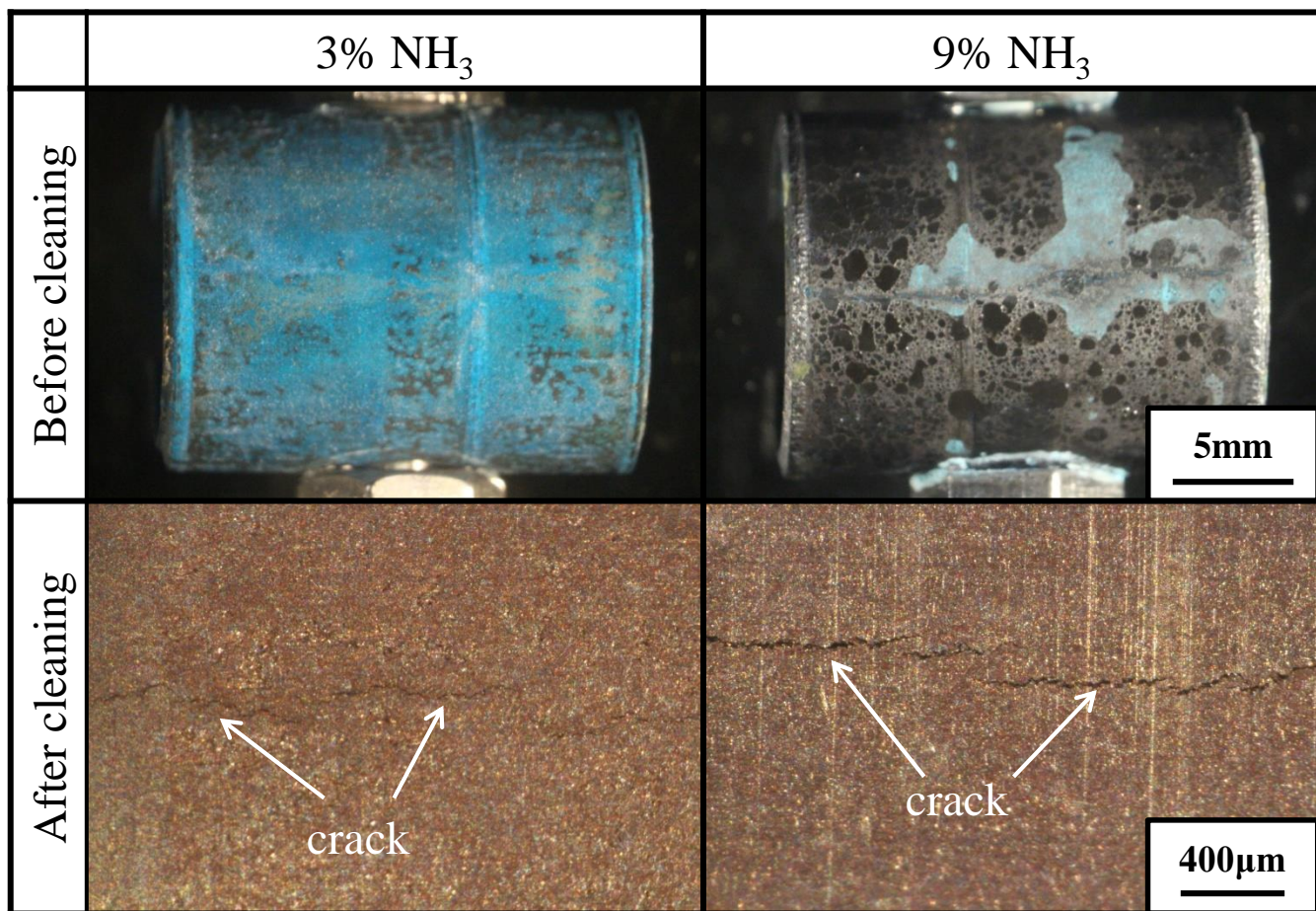


Fig.4 Specimen surface of highly stressed C1220 copper tubes exposed to gas-phase ammonia derived from 3 and 9% NH_3 solution; (top) before ultrasonic cleaning, (bottom) after ultrasonic cleaning in dilute sulfuric acid solution to remove corrosion products.

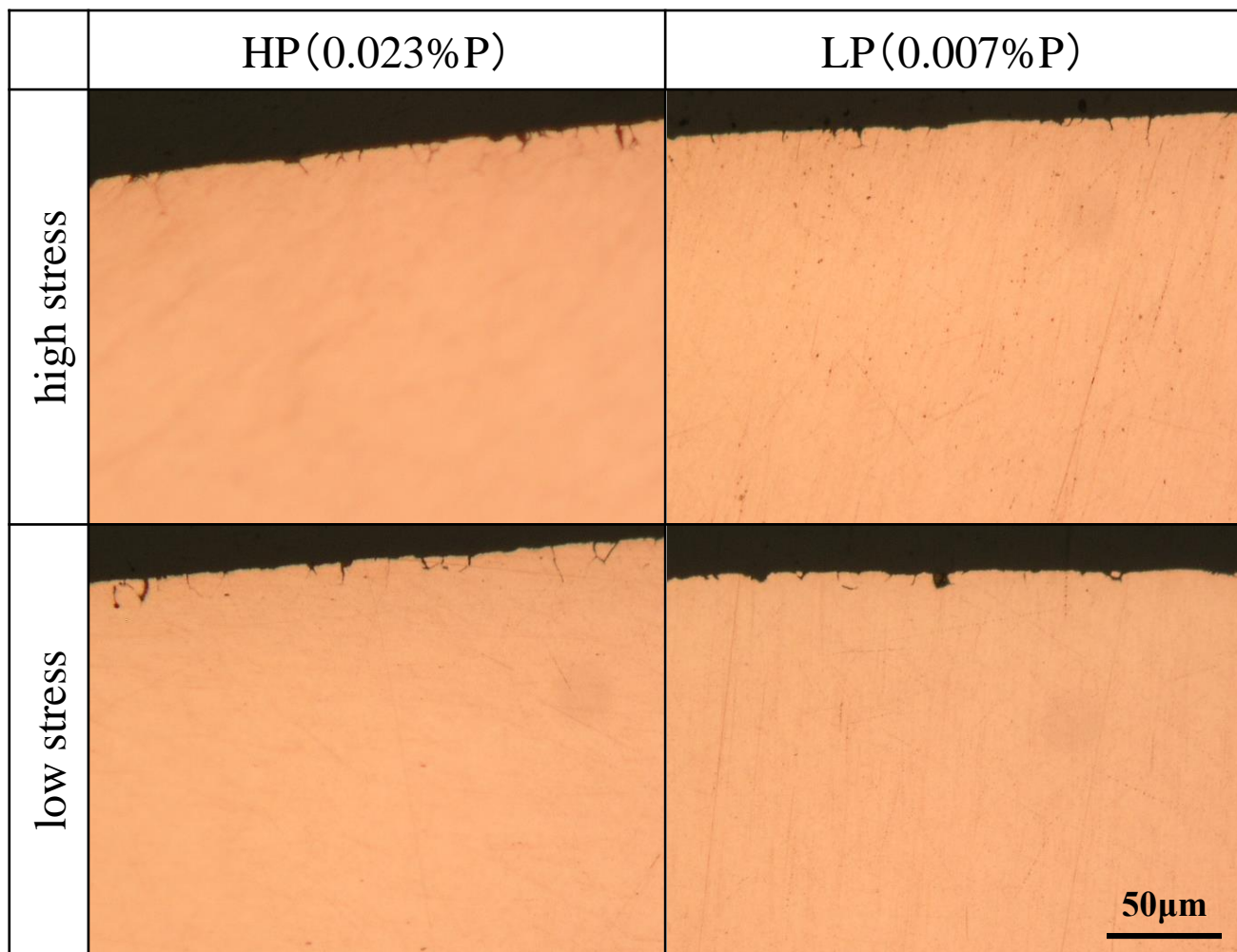


Fig.5 Cross-sectional optical micrographs of specimens exposed to gas-phase ammonia derived from 1% NH₃ solution for 3 weeks.

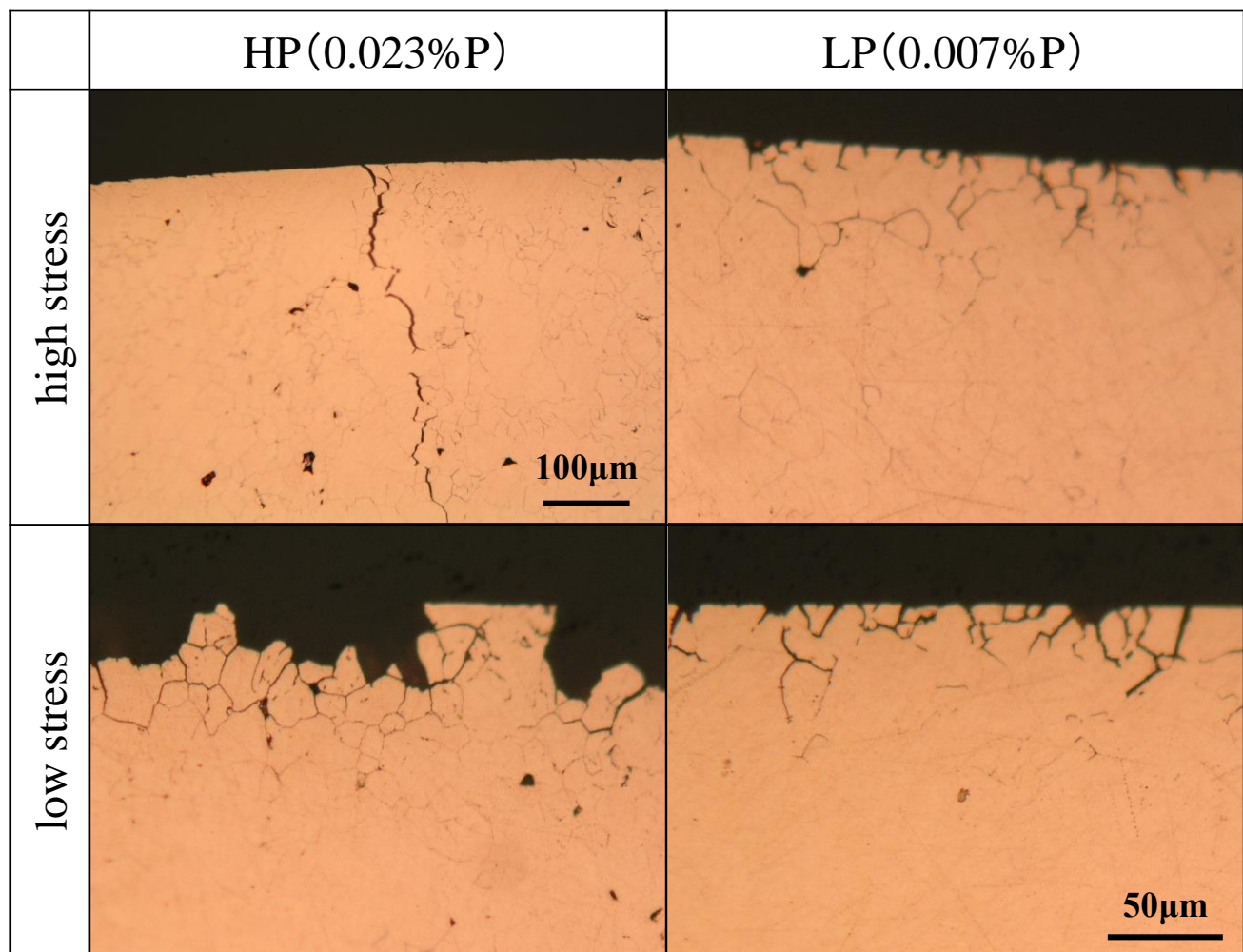


Fig.6 Cross-sectional optical micrographs of specimens exposed to gas-phase ammonia derived from 3% NH_3 solution for 3 weeks.

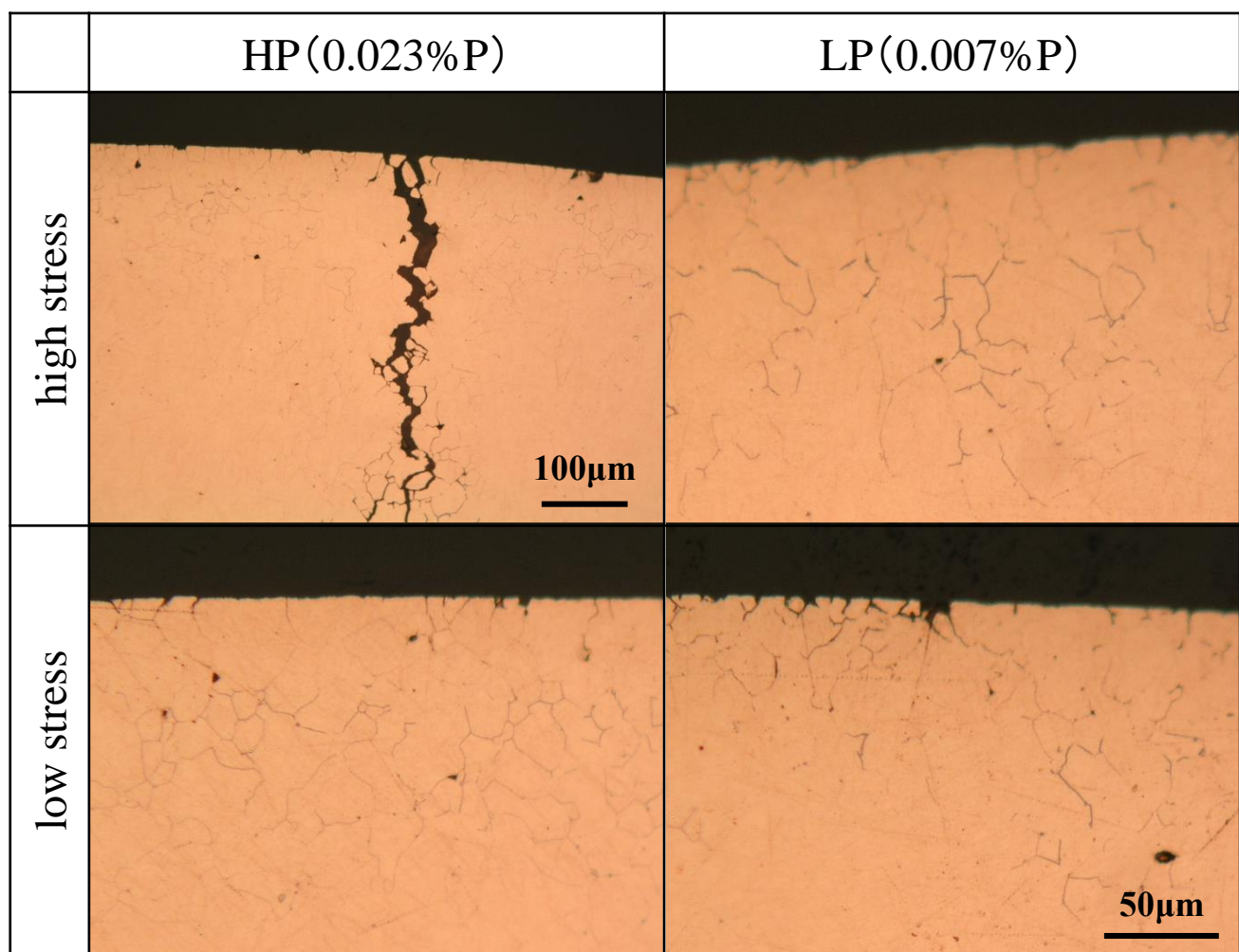


Fig.7 Cross-sectional optical micrographs of specimens exposed to gas-phase ammonia derived from 9% NH_3 solution for 3 weeks.